УДК 631.41: 631.416.4

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПОЧВ

В.П. Середина, Н.Ф. Протопопов*

Томский государственный университет. E-mail: soil@bio.tsu.ru
*ГУ "ЦОР". г. Томск

Представлены результаты полевых и экспериментальных исследований влияния разлива серной кислоты на кислотно-основные и катионообменные свойства почв. Рассмотрено воздействие кислотной нагрузки на гумусное состояние почв в момент разлива серной кислоты и в последействии. Показано влияние техногенного загрязнения почв сульфат-ионом на количество фитомассы биогеоценозов.

Введение

Почва – открытая подсистема в геохимическом ландшафте, потоки веществ и энергии в которой связаны с приземной атмосферой, растительностью, поверхностными и почвенно-грунтовыми водами. Антропогенное воздействие приводит к нарушению естественных процессов в почве. Среди актуальных проблем загрязнения окружающей среды одно из важнейших мест занимает выпадение на поверхность суши кислотных осадков. Первое место по загрязняющему действию занимают соединения серы, так как сера легко растворяется в воде и переходит в водную фазу, поступая на поверхность почвы в виде сернистой или серной кислоты. Мировая антропогенная эмиссия двуокиси серы составляет около 130 млн т в год [1]. В центральной части нашей страны на сельскохозяйственные угодья ежегодно поступает около 0,5 млн т серной кислоты. По данным отечественных и зарубежных ученых [2–6] в результате выпадения кислотных осадков увеличиваются случаи респираторных заболеваний у человека и животных, повышается коррозионный износ материалов, происходит закисление почв и замкнутых водоемов. Под воздействием кислоты в подземных водах резко повышается содержание тяжелых металлов – свинца, кадмия, цинка и особенно алюминия, который поступает через корневые системы в древесные ткани и оказывает токсическое или даже летальное действие на растения.

Объекты и методика исследований

Серная кислота попадает в почву не только в виде кислотных осадков, но и в результате аварий на предприятиях. Так, в декабре 1996 года в г. Томске возникла чрезвычайная ситуация, связанная с утечкой концентрированной серной кислоты на территории предприятия "РОЛТОМ". Разлив 92 % концентрированной серной кислоты произошел из металлической цистерны, установленной на территории данного предприятия. Площадь загрязнения составила 3350 м^2. Сразу же после загрязнения были проведены природоохранные мероприятия. Загрязненный кислотой снег был вывезен на полигон отходов. Одновременно предусмотрена приемная емкость, куда по дренажной сети стекали загрязненные талые воды. Для предотвращения увеличения площади загрязнения установлен земляной вал из глинистых грунтов с коэффициентом фильтрации менее 0,0086 м/сут., высотой 0,6 м. В почву на территории загрязнения была внесена известь. В ходе исследования почв составлена карта, отражающая характер и степень загрязнения территории.

Для своевременного предотвращения негативного воздействия кислоты на биогеоценозы, необходимо знание потенциальных возможностей почвы в нейтрализации кислоты, изучение тенденций изменения ее свойств под влиянием техногенного загрязнителя. Многие специалисты, занимающиеся этой проблемой, проводили исследования лишь в рамках модельных опытов с искусственным загрязнением образцов почв кислотой. Такие эксперименты являются лишь отдельными аналогами процесса взаимодействия кислоты и почвы. Изменение почвы как среды обитания в процессе ее антропогенного закисления, произошедшего в результате аварийного разлива серной кислоты в естественных условиях, определило необходимость исследования трансформаций свойств, а также динамики изменения отдельных параметров химического состояния почв в результате воздействия техногенного загрязнителя не только в момент загрязнения, но и в последействии (через пять лет). Методика исследования включала сопряженный анализ фоновых и загрязненных серной кислотой серых лесных почв. С этой целью было заложено четыре разреза. Первый разрез – фоновый – заложен за границей разлива серной кислоты, второй – на территории загрязнения в год разлива серной кислоты (1996 г.), третий – через год на техногенно загрязненной территории (1997 г.), четвертый – через пять лет (2002 г.) после разлива серной кислоты. Для статистической оценки последействия разлива серной кислоты через пять лет после аварии проведен отбор проб на фоновой территории и на территории, подвергшейся загрязнению. В целях изучения влияния серной кислоты на химическое состояние серых лесных почв были определены следующие показатели: сульфат-ион турбидиметрическим методом (ГОСТ № 2624-96); физико-химические свойства серых лесных почв (гигроскопическая влага, различные формы кислотности, показатели катионообменных свойств, гумус) выполнены с применением стандартных методик [7]. В ходе данного исследования проводилось изучение изменений видового состава растений и их биомассы под влиянием техногенного загрязнителя.

Обсуждение результатов

Общей особенностью строения техногенных геохимических ореолов в почвах является их приуроченность к самому верхнему почвенному горизонту, выступающему в качестве механического барьера. Далее техногенные элементы включаются в радиальные (вертикальные) и в латеральные (горизонтальные) миграционные потоки, зависящие от общей ландшафтно-геохимической обстановки и наличия на путях миграции геохимических барьеров. Сопряженный анализ показал, что в серой лесной почве фоновой территории (незагрязненной серной кислотой) в верхних горизонтах не содержится сульфат-иона. Небольшое его количество отмечается в нижележащих горизонтах, что объясняется обогащенностью почвообразующих пород минеральными и подвижными формами серы [8]. Поступление в почву загрязняющих веществ, связанных с разливом серной кислоты, существенно изменяет картину распределения сульфат-иона (рис. 1). Во-первых, в верхней части почвенного профиля наблюдается интенсивное накопление загрязнителя, обусловленное закреплением его в гумусовом горизонте, где в различных условиях работают сорбционный и биогеохимический барьеры. Об этом свидетельствуют и экспериментальные данные: максимальные концентрации (14078 мг/кг почвы) сульфат-иона в момент загрязнения отмечаются в верхнем гумусово-аккумулятивном горизонте А1, то есть горизонте, в значительной степени обогащенном органическим веществом. Это подтверждается данными [9], указывающими на то, что основное количество серы закрепляется в органическом веществе почв за счет С-связей. Во-вторых, количество сульфатов техногенного происхождения в иллювиальном горизонте В1 в момент загрязнения представлено относительно небольшими величинами (1728 мг/кг почвы). Из экспериментальных материалов следует, что в начальный период загрязнения наиболее значительно процесс закисления проявляется в поверхностных горизонтах почв (приблизительно до глубины 40 см).

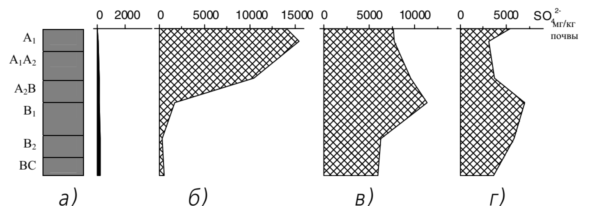


Рис. 1. *Распределение сульфат-иона в профиле серых лесных почв: а) фоновая, б) загрязненная серной кислотой (в момент разлива), в) загрязненная серной кислотой (в последействии, через год), г) загрязненная серной кислотой (в последействии, через пять лет)*

В зависимости от продолжительности и интенсивности развития загрязнения, техногенные компоненты в том или ином количестве проникают в нижележащие горизонты – А2В1 и В1. Через год после разлива серной кислоты в условиях периодически промывного водного режима, характерного для серых лесных почв, сульфаты выносятся из верхних горизонтов в нижележащие. В результате элювиально-иллювиальных процессов в горизонте А1 содержание сульфатов уменьшилось почти в 2 раза, в то время как максимальное количество SO_4^{-2} сосредоточено в горизонте В1 (11328 мг/кг почвы). Увеличение количества сульфат-иона в горизонте В1 серой лесной почвы связано с тем, что иллювиальный горизонт является в данном случае геохимическим барьером, препятствующим проникновению кислоты вглубь профиля. Можно предположить, что процесс адсорбции сульфат-иона протекает по-разному как в различных типах почв, так и в различных генетических горизонтах. Как известно, наиболее интенсивно поглощают сульфат-ион содержащиеся в почвах гидроксиды железа и алюминия, которые в значительных количествах присутствуют в иллювиальных горизонтах и которые хорошо диагностированы нами при морфологических исследованиях.

Совершенно иная картина изменения содержания сульфатов наблюдается в серой лесной почве, загрязненной серной кислотой, в последействии. В целом, концентрация сульфатов в профиле данной почвы через пять лет после разлива серной кислоты снизилась почти в три раза по сравнению с таковой в момент аварии. Количество сульфат-иона в горизонте А1 представлено небольшими величинами (5383 мг/кг почвы). Абсолютный минимум концентрации техногенного компонента (3059 мг/кг почвы) наблюдается в элювиальном горизонте А1А2. Несколько повышенным содержанием сульфат-иона по сравнению с элювиальными горизонтами характеризуются иллювиальные горизонты В1, В2 – 7026...5900 мг/кг почвы. Среднестатистические показатели свидетельствуют о том, что разница между содержанием сульфат-иона в образцах верхних горизонтов серых лесных почв, загрязненных серной кислотой (в последействии, через пять лет) и их фоновыми аналогами все еще значительна и достоверна.

Почвы представляют собой сложные кислотно-основные системы. В их состав входят разнообразные компоненты, которые при взаимодействии с водой проявляют свойства кислот, оснований, амфотерных соединений (амфолитов). Кислотность, которая связана с активностью ионов H^+ в жидких фазах почв, характеризуемая величиной pH, называется актуальной кислотностью. Величина pH находится в определенной зависимости от многих других факторов, в частности, от химического состава почвенных растворов, прежде всего, от концентрации в них щелочных и щелочноземельных химических элементов и кислотных компонентов, в том числе, углекислоты и органических кислот. Исключительное значение при этом имеют природные буферные системы, поддерживающие значения pH в определенном интервале значений. Согласно данным таблицы, серая лесная почва фоновой территории имеет реакцию среды, благоприятную для произрастания растений, жизнедеятельности почвенных животных и микробиологической активности почв.

В результате разлива серной кислоты значительно изменились кислотно-основные свойства почв (табл.). Загрязнение серной кислотой привело к закислению верхних горизонтов исследуемых почв, что отрицательно сказалось на жизненном состоянии и структуре биогеоценоза. Такое заметное снижение значений актуальной кислотности может быть связано не только с поступлением кислоты и выносом щелочных компонентов, но и с тем, что на момент взятия образцов в них осталось некоторое количество не успевшей вступить в буферные реакции серной кислоты. Потенциальная кислотность позволяет получить представление об общем содержании кислотных компонентов в почвах. В рамках потенциальной кислотности определялись: pH солевой суспензии и гидролитическая ($H_г$) (pH-зависимая). По величине pH солевой вытяжки фоновую почву можно отнести к почвам со слабокислой реакцией среды. Под воздействием техногенного загрязнителя кислотность почв очень резко возрастает (значения pH солевой вытяжки в загрязненных вариантах составляет 2,6 ед.). Процесс подкисления обусловлен поглощением почвой ионов водорода кислоты. По мнению [9], процессы, способствующие задержанию ионов, многообразны и включают в себя адсорбцию сульфатов, протонирование органических кислот, выветривание минералов и адсорбцию водорода из почвенного поглощающего комплекса. Последний процесс утилизации свободных ионов в почве наиболее эффективен и приводит к существенным изменениям кислотно-основных свойств почвы. При усиленном кислотном воздействии наиболее значительным процессом становится выветривание минералов, связанное с кислотным гидролизом первичных минералов.

Через год после разлива серной кислоты величина pH солевой суспензии повышается, но незначительно (табл.). Однако через пять лет после аварии среднестатистические показатели величин актуальной и потенциальной кислотности верхних горизонтов исследуемых почв указывают на то, что реакция среды сдвигается в сторону подщелачивания (чему способствовало, прежде всего, известкование почв), и по величине pH водной и солевой суспензии загрязненные варианты исследуемых почв приближаются к фоновым.

Как известно, гидролитическая кислотность почв ($H_г$) обусловлена ионами водорода, которые очень прочно удерживаются коллоидным комплексом и могут быть вытеснены гидролитически щелочной солью (1М CH_3COONa). В отсутствие обменной кислотности она не вредна растениям, так как ионы водорода гидролитической кислотности мало подвижны. В верхнем горизонте серых лесных почв фоновой территории гидролитическая кислотность представлена небольшими величинами (1,4 мг-экв/100 г почвы), что вполне согласуется с данными для аналогичных почв юга Западной Сибири [10]. Максимальные значения гидролитической кислотности незагрязненных почв приурочены к горизонтам А1А2 и А2В1, что можно объяснить снижением содержания в этих горизонтах значений pH, гумуса и илистых частиц.

Таблица. *Влияние разлива серной кислоты на свойства исследуемых почв*

Горизонт	Глубина, см	Гумус, %	Обменные катионы, мг-экв/100 г		$H_г$, мг-экв/100 г	V, %	pH водный	pH солевой
			Ca^{2+}	Mg^{2+}				
Серая лесная деградированная почва (фон), разрез 1								
А	0–10	3,0	15,2	3,6	1,4	93	6,3	5,7
А1А2	20–30	1,1	8,6	4,6	1,9	87	6,4	5,0
А2В1	40–50	0,6	14,0	2.0	1,8	89	6,6	4,5
В1	70–80	0,6	11,4	4,0	1,6	92	6,4	4,2
В2	100–110	0,4	15,5	2,9	1,3	93	6,2	4,8
Серая лесная деградированная почва, загрязненная серной кислотой (в момент разлива), разрез 2								
$А1_у$	0–10	1,9	16,8	16,8	37,4	47	2,9	2,6
А1А2	20–30	1,7	12,8	15,5	41,1	41	2,7	2,4
А2В	40–50	0,7	15,4	7,6	29,4	41	2,9	2,5
В1	70–80	0.7	11,0	7,0	4,8	79	4,4	3,5
В2	100–110	0,6	11,4	3,0	2,1	87	5,5	4,0
ВС	120–130	0,3	9,0	5,0	1,8	90	6,3	4,4
Серая лесная деградированная почва, загрязненная серной кислотой (в последействии через год), разрез 3								
$А1_у$	0–10	1,6	8,6	5,8	7,9	64	3,0	3,1
А1А2	20–30	1,6	6,4	5,8	7,3	62	3,1	3,1
А2В	40–50	1,7	6,5	1,9	9,2	47	3.1	3,4
В1	70–80	0,5	7,2	2,8	9,5	51	3.2	3,9
В2	100–110	0,6	8,1	2,2	7,4	58	3,5	3,5
ВС	120–130	0,2	9,2	0,8	7,0	59	3,5	3,5
Серая лесная деградированная почва, загрязненная серной кислотой (в последействии через пять лет), разрез 4								
$А1_у$	0–10	1.4	12,2	6,1	3,4	84	4,2	4,0
А1А2	20–30	1,1	8,2	6,1	2,7	84	4,0	3,9
А2В	40–50	0,6	10,2	7,2	4,3	82	4,3	3,5
В1	70–80	0,3	12,2	9,3	5,3	78	4,5	3,9
В2	100–110	0,3	10,2	6,1	4,5	78	4,3	3,9
ВС	120–130	0,2	8,2	4,3	3,7	77	3,9	3,7

В момент разлива серной кислоты значения $H_г$ увеличиваются более чем в 25 раз по сравнению с фоном, достигая в элювиальном горизонте А1А2 41,1 мг-экв/100 г почвы, что связано с повышенным поступлением ионов водорода в почву. В работе [11] предполагается, что увеличение гидролитической кислотности происходит в результате уменьшения под действием серной кислоты конфигурации молекул специфических органических кислот, при которой часть позиций, занятых обменными водородом и алюминием, оказываются разблокированными. Через год после разлива серной кислоты в результате проведенного известкования величина гидролитической кислотности значительно понижается и составляет 7,9 мг-экв/100 г почвы. В последействии, через пять лет после аварии, значения гидролитической кислотности приблизились к почвам фоновых вариантов. В результате статистического анализа выявлено, что величина гидролитической кислотности в поверхностных образцах серых лесных почв, загрязненных серной кислотой (в последействии, через пять лет), хотя и значительно уменьшилась, но все-таки еще достоверно отличается от фона.

Катионообменные свойства почв тесно связаны с наличием отрицательных зарядов на поверхности минеральных и органических компонентов почвенного поглощающего комплекса (ППК). Отрицательные заряды ППК компенсируются положительно заряженными противоионами – обменными катионами. Сумма обменных катионов будет тем больше,

чем выше содержание гумуса и тяжелее гранулометрический состав. Величина обменных катионов подчеркивает подтиповые различия серых лесных почв. Так в поверхностном горизонте А1 фоновой серой лесной почвы сумма обменных катионов составляет 18,8 мг-экв/100 г почвы. В соответствии с элювиально-иллювиальной дифференциацией, в распределении обменных катионов по профилю почв можно наметить два максимума, соответствующие перегнойно-аккумулятивному и иллювиальному горизонтам, обогащенным органическими и минеральными коллоидами; меньшие величины наблюдаются в элювиальных горизонтах. В результате разлива серной кислоты величина поглощенных оснований в момент загрязнения серых лесных почв почти в два раза превышает содержание обменных катионов на фоновой территории, достигая максимального значения в гумусовом горизонте (табл.). Можно предположить, что увеличение суммы обменных оснований в техногенно загрязненных почвах связано с дополнительным переходом катионов в обменные позиции с позиций, ранее заблокированных гидроксидами железа и алюминия, растворяющихся при подкислении почвенного раствора. Увеличение их величины под воздействием серной кислоты может быть частично связано также и с тем, что образцы данной почвы отбирались после известкования, которое способствовало насыщению почвенного поглощающего комплекса кальцием извести. Обращает на себя внимание резкое увеличение в техногенной почве содержания обменного магния: его величина в верхних горизонтах достигает значительных величин – 16,8 мг-экв/100 г почвы, что, по-видимому, происходит вследствие вытеснения ионом водорода поглощенного магния и переходом его из внутренних (интермицеллярных) позиций кристаллических решеток глинистых минералов на обменные. Через год после разлива серной кислоты произошло некоторое выщелачивание обменных катионов, в результате чего их сумма значительно уменьшилась.

В соответствии с суммой обменных катионов и величиной гидролитической кислотности находится и степень насыщенности почв основаниями (V). В гумусовом горизонте А1 серых лесных почв, расположенных на фоновой территории, величина степени насыщенности достигает 93 %. В момент разлива серной кислоты этот показатель снижается практически в два раза по сравнению с фоновыми аналогами, составляя в горизонте А1 всего лишь 47 %. Это свидетельствует о том, что серые лесные почвы при загрязнении их серной кислотой из разряда насыщенных основаниями переходят в разряд сильно ненасыщенных. Спустя пять лет с момента разлива серной кислоты, величина степени насыщенности стабилизируется, приближаясь до характерных для данного подтипа почв интервалов.

В почве концентрируется огромное количество энергии в виде органических веществ специфической природы (почвенного гумуса), остатков отмирающей растительности и плазмы микроорганизмов. Именно благодаря гумусу почва обладает значительными запасами активной энергии. Вовлекаясь в биологический круговорот, аккумулированная в органическом веществе почв энергия оказывает влияние на жизненное состояние биогеоценозов в целом, а также характер и интенсивность протекающих в них биологических процессов. Содержание гумуса в поверхностном горизонте А1 серой лесной фоновой почвы в целом невысокое и составляет не более 3%. Распределение гумуса в естественных почвах носит аккумулятивный характер и его основное количество приурочено к верхним слоям. Характер профильного распределения гумуса фоновых почв резко убывающий. Изменение кислотно-основных свойств почв в результате разлива серной кислоты, в первую очередь, влияет на жизнедеятельность микроорганизмов, активизируя одни группы и подавляя другие. От концентрации водородных ионов зависит уровень ферментативной активности почв, в большей мере связанной с микробиологическими процессами. Результирующей этих процессов является изменение соотношения скоростей минерализации и гумификации растительного материала и, как следствие, темпов гумусонакопления. Если сопоставить содержание и распределение гумуса в профиле фоновой серой лесной почвы и загрязненной серной кислотой (в момент аварии), то можно видеть, что в последней количество гумуса резко уменьшается. Можно предположить, что одной из причин снижения содержания гумуса является растворение некоторых фракций гумусовых веществ под влиянием кислоты и миграция их по почвенному профилю. В большинстве случаев более гумусированные почвы характеризуются лучшими показателями водного, воздушного и теплового режимов; при неблагоприятных условиях в большей степени способны обеспечивать растения питательными макро- и микроэлементами. Гумусовые вещества придают определенную стабильность структурному состоянию почв, сорбционным процессам и буферности. Однако результаты определения содержания гумуса, проведенные в последействии (через пять лет после разлива серной кислоты), свидетельствуют о том, что этого периода недостаточно для естественного обновления и воспроизводства почвенного гумуса (табл.).

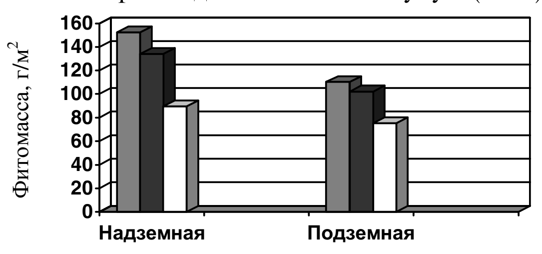


Рис. 2. *Изменение средней величины фитомассы в последействии (через 5 лет после разлива серной кислоты)*

Ранее нами отмечалось [12], что при подкислении почв снижается содержание и доступность важных биофильных элементов и уменьшается интенсивность процесса нитрификации. Изменения почвенных свойств под воздействием кислоты от-

разились на жизненном состоянии и структуре биогеоценоза и привели к нарушению состава и количества надземной и подземной фитомассы на территории Михайловской рощи г. Томска (рис. 2).

Для фонового участка Михайловской рощи характерно сообщество, образованное типичными многолетними представителями лесолуговой и луговой растительности, которые в большинстве своем выступают доминантами и субдоминантами в сообществе. В результате разлива серной кислоты некоторые участки рощи были практически полностью лишены растений. Через пять лет на месте разлива кислоты растительность нарушенных участков сочетает в себе как черты естественного уничтоженного сообщества, на месте которого она появляется, так и новые, характерные особенности, связанные с изменением условий местообитания. Большую роль при этом играет группа растений сорнотравья и пионеров зарастания. В результате улучшения биогеоценотических условий через пять лет после аварии значительно увеличилась надземная и подземная фитомасса (рис. 2). Знание закономерностей естественного восстановления растительности, как наиболее информативного компонента биогеоценозов, позволяет познать механизмы их формирования в специфических условиях техногенного загрязнения.

Заключение

Важнейшим компонентом наземных ландшафтов Земли являются почвы, от экологического состояния которых во многом зависит устойчивость биогеоценозов, как основного компонента биосферы. Проведенные исследования показали, что разлив серной кислоты вызывает существенные изменения физико-химических условий, определяющих кислотно-основные и катионообменные свойства почв. Под влиянием кислотной нагрузки наблюдается резкое увеличение содержания сульфат-иона, происходит закисление почв, снижение интенсивности процессов аккумуляции, среди которых ведущую роль имеет накопление необходимого запаса элементов питания для растений и особенно гумуса. Изменяя физико-химические условия в почвах, загрязняющие вещества тем самым влияют на подвижность и осаждение в них многих химических элементов, а также на состояние почвенной среды для обитающих в ней живых организмов. При определенных техногенных нагрузках (в частности, воздействие на почву разлива серной кислоты) экологическое состояние почв в значительной степени зависит от кислотно-основной буферной способности почвы (буферной емкости), которая определяет способность почв к самоочищению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брюханов П.А., Крюков Е.В., Назаров И.М., Рябошапко А.Г. Оценка переноса двуокиси серы и сульфатов на территории СССР / Мониторинг загрязняющих веществ в окружающей среде. – М.: Наука, 1982. – С. 37–52.
2. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Рябошапко А.Г. Методика исследований дальнего переноса соединений серы / Мониторинг загрязняющих веществ в окружающей среде. – М.: Наука, 1982. – С. 20–36.
3. Аммосова Я.М., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Охрана почв от химического загрязнения. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 95 с.
4. Гришина Л.А., Макарова М.И., Парамонова Т.А., Соколова Т.А. Воздействие кислоты осадков на почвы и экологические последствия изменения почвенных свойств / Почвенно-экологический мониторинг. – М.: МГУ, 1994. – С. 32–61.
5. Suers C.R. La Sunthese Ecologie / Doin, editeurs: Environmental Conservation, 1994. – 19 s.
6. Mayer B., Pritzel J., Kroyse H.R., Rehfuess K.E., Fritz P. Transformation of simylated wet sulfat deposition in forest soils assesed by a core experiment using sulfur isotopes // Water, Air and Soil pollut. – 1995. – № 1. – P. 243–260.
7. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. – М.: Наука, 1998. – 271 с.
8. Ефимов В.Н., Суворов А.К. Роль отдельных компонентов кислых почв в сорбции фосфора // Почвоведение. – 2001. – № 6. – С. 675–685.
9. Макаров М.И., Недбаев Н.П. Влияние кислотных осадков на подвижность органического вещества в лесных почвах // Почвоведение. – 1994. – № 8. – С. 111–118.
10. Середина В.П. Калий в автоморфных почвах на лессовидных суглинках. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1984. – 216 с.
11. Терехин В.Г., Иванова С.Е., Соколова Т.А. Изменение некоторых свойств иллювиально-железистых подзолов под влиянием обработки водой и кислотой // Почвоведение. – 1995. – № 11. – С. 1317–1325.
12. Protopopov N.F., Seredina V.P., Molokova L.V. Sulfuric acid spill: Soil Contamination and Remediation // Proc. of the 7th Intern. FLK/TNO Conf. on Contaminated Soil 18–22 Sept. 2000. – Leipzig, Germany, 2002. – B. 1. – S. 672–677.